

NEW  
SR

X 1-3

SAME AS EP 836238

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類</b> <b>H01M 4/02, 10/40, 4/62</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO97/01870</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1997年1月16日(16.01.97)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP96/01788  <b>(22) 国際出願日</b> 1996年6月27日(27.06.96)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平7/183233 1995年6月28日(28.06.95) JP 特願平7/174861 1995年7月11日(11.07.95) JP 特願平7/189190 1995年7月25日(25.07.95) JP 特願平8/27658 1996年2月15日(15.02.96) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)(JP/JP) 〒250-01 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa, (JP)	<b>(72) 発明者：および</b> <b>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)</b> 宮木幸夫(MIYAKI, Yukio)(JP/JP) 兜森真州雄(KABUTOMORI, Masuo)(JP/JP) 井上礼之(INOUE, Noriyuki)(JP/JP) 石塚 弘(ISHIZUKA, Hiroshi)(JP/JP) 青野俊明(AONO, Toshiaki)(JP/JP) 加藤三紀彦(KATO, Mikihiro)(JP/JP) 富山秀樹(TOMIYAMA, Hideki)(JP/JP) 〒250-01 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AU, CA, CN, JP, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書	
<b>(54)Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY</b>  <b>(54)発明の名称</b> 非水二次電池  <b>(57) Abstract</b> A nonaqueous secondary battery comprising positive and negative electrodes capable of reversibly occluding and releasing lithium, a nonaqueous electrolyte containing lithium salts, and a separator wherein the positive and/or negative electrodes have at least one protective layer and which has a high discharge voltage, a good charging cycle and an excellent safety.		

# (57) 要約

リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレータから成る非水二次電池に於いて、該負極及び／又は正極が保護層を少なくとも1層有する、高い放電電圧、良好な充電サイクル及び故れた安全性を備えた非水二次電池を提供する。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド		マリア共和国	TG	トゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

## 明 細 書

## 非水二次電池

## 技術分野

本発明は、生産性を向上させた、高放電電位で寿命、安全性に優れる非水二次電池に関するものである。

## 背景技術

特開昭61-7577号公報には、正極の表面を、電子電導性と、リチウムなどのイオン伝導性を合わせ持つ物質からなる保護層が記載され、電子-イオン混合導電性を有する物質としてタングステン、モリブデン、バナジウムの酸化物が好ましいと記載されている。しかしながら、これらの化合物は、内部短絡を防止する十分な効果を示すに至っていない。

又、特開平4-28173号公報には、正極と対向する負極（アルカリ金属またはアルカリ金属合金）面上に、該アルカリ金属イオンを選択的に透過する高分子膜を設置することが記載されている。しかしながら、これらの多孔性高分子膜の設置は、電池容量を大幅に低下させる問題をはらんでいる。

従って、本発明の目的は、高い放電電圧、良好な充放電サイクル特性を持ち、更に安全性が優れた非水二次電池の生産性を向上させることである。

## 20 発明の開示

本発明の目的は、以下の非水二次電池によって達成された。

(1)リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極及び／又は正極が保護層を少なくとも1層有することを特徴とする非水二次電池。

25 (2)リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池において、該負極及び／又は正極が保護層を少なくとも1層有することを特徴とする非水二次電池。

(3)リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、金属や半金属族酸化物を主体とする負極、リチウム塩を含む非水電解質及びセパレーターからなる非水二次電池において、該正極及び／又は負極が保護層を少なくとも1層有することを特徴とする非水二次電池。

- 5 本発明者らは、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池の製造得率の悪い原因を鋭意検討したところ、電極表面の突起状の凹凸、電極の搬送から電池組立までの工程中に生じる電極表面の傷、部分的な脱落等による凹凸が原因とな
- 10 って、電池巻回時にセパレーターを直接破壊したり、巻回時の微妙な摺動や、圧力のむらと結びついてセパレーターを破壊することにより内部短絡が発生していることの寄与が大きいことが分かった。

これらの内部短絡を防止するためには、電極表面に保護層を設けることが有効であり、保護層の設置は製造得率を向上させると共に、安全性をも向上させていることが分った。

- 15 本発明の保護層としては、絶縁性保護層、導電性保護層、アルカリ金属塩、アルカリ金属土類含有保護層、有機微粒子含有保護層が挙げられる。以下これらの保護層について説明する。

- また、本発明において、保護層は少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。保護層の厚みは、1  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下が
- 20 好ましく、より好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下である。

(絶縁性保護層)

- 本発明において、絶縁性保護層は実質的に電子伝導性を持たない、即ち絶縁性の層である。絶縁性保護層が複数層から形成される場合は、少なくとも最外層は絶縁性である。更にこれらの粒子を含む保護層は300℃以下で融解したり、新
- 25 たな皮膜を形成しないものが望ましい。これらの保護層は、絶縁性の有機或いは、無機の粒子を含むことが好ましい。これらの粒子は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.2  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

好ましい有機物の粒子は架橋されたラテックス又はフッ素樹脂の粉状体であり、ガラス転移点は250℃以上350℃以下であり、分解したり、皮膜を形成し

ないものが好ましい。より好ましいのはテフロンの微粉末である。

無機物粒子としては、金属、非金属元素の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、酸化物を挙げることが出来る。

- 炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム(AlN)、
- 5 BN、BPが絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特にBeO、Be、BNを焼結助剤として用いたSiCが特に好ましい。

- 無機物粒子としては、無機カルコゲナイド粒子を挙げることできる。カルコゲナイドの中では、酸化物が好ましく、酸化或いは還元されにくい酸化物が好ましく、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ジルコニウム、アルミニウム、珪素の酸化物を少なくとも1種含有しているものが使用できる。これらの酸化物としては、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、BeO、CaO、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、SrO、ZrO<sub>2</sub>があげられる。これら
- 10 の中で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、BeO、CaO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、SiO<sub>2</sub>、SrO、ZrO<sub>2</sub>が特に好ましい。これらの中でも更に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>が特に好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物であっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)、ステアタイト(MgO・SiO<sub>2</sub>)、フォルステライト(2MgO・SiO<sub>2</sub>)、コージェライト(2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5
- 15 SiO<sub>2</sub>)等を挙げることが出来る。

また、TiO<sub>2</sub>を用いることもできる。

これらの無機化合物粒子は、生成条件の制御や粉砕等の方法により、0.1μm以上20μm以下、特に好ましくは0.2μm以上15μm以下の粒子にして用いる。

- 25 本発明に用いられる粒子の含有量は1~80g/m<sup>2</sup>、好ましくは2~40g/m<sup>2</sup>である。

絶縁性保護層は、上記の実質的に導電性を持たない電気絶縁性の粒子と結着剤を用いて形成する。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることが出来る。導電性を持たない粒子と結着剤の比率は両者の総重量に

対して、粒子が40重量%以上96重量%以下が好ましく、50重量%以上92重量%以下がより好ましい。

(導電性保護層)

- 5 本発明において、導電性保護層は水不溶性の導電性粒子と結着剤から構成される。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることができる。導電性保護層に含まれる導電性粒子の割合は2.5重量%以上96重量%以下が好ましく、5重量%以上95重量%以下がより好ましく、10重量%以上93重量%以下が特に好ましい。

- 10 本発明の水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることが出来る。水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

- 15 金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.1 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末  
20 は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気で熱処理することが好ましい。

- 炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。これらの材料としてはサーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラックな  
25 どのカーボンブラック、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等があげられる。これらの炭素粒子を結着剤と混合分散するためには、カーボンブラックと黒鉛を併用するのが好ましい。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。炭素粒子は、0.01 $\mu\text{m}$ 以上、20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.02 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以下の粒

子がより好ましい。

上記の保護層には、保護層の強度の改良等の目的で、実質的に導電性を持たない粒子を混合しても良い。これらの粒子としてテフロン<sup>®</sup>の微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

(アルカリ金属塩、アルカリ金属土類含有保護層)

本発明において、アルカリ金属塩、アルカリ金属土類含有保護層は水不溶性もしくは水難溶性のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩粒子（カルコゲナイドを除く）と結着剤を含む。これらの粒子は、0.02  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.05  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

アルカリ金属として好ましいのは、リチウム、ナトリウム、カリウムであり、特に好ましいのはリチウムである。アルカリ土類金属として好ましいのはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムであり、特に好ましいのはマグネシウム、カルシウムである。塩として好ましいのはフッ化塩、リン酸塩、炭酸塩、けい酸塩、ほう酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩である。アルカリ金属塩で特に好ましいのはフッ化リチウムである。アルカリ土類金属塩で特に好ましいのはフッ化マグネシウム、炭酸マグネシウム、けい酸マグネシウム、フッ化カルシウム、炭酸カルシウム、けい酸カルシウムである。

20 (有機微粒子含有保護層)

本発明の有機微粒子含有保護層に含有する微粒子は次のような機能を発揮する。即ち、何らかの理由で短絡が起こった場合、電池内部は温度が上昇する。このとき内部温度が該有機微粒子の最低製膜温度(MFT)以上になると、該有機微粒子は部分的に溶解して、保護層内の細孔を埋め、電解液の透過を遮断する(シャットダウン:SDという)。この場合、セパレーターと併用すれば電池の安全性は一層向上するが、回有機微粒子を含む保護層自身がセパレーターの役割を果たすので、セパレーターを省くことができる。これにより安全性のアップ、コストダウン、巻き回数を上げることによる電気容量のアップが図れる。

好ましい有機物の微粒子は、電解液に不溶で、MFT(最低製膜温度)が80

℃～200℃、好ましくは90℃～180℃、特に好ましくは110℃～170℃の微粒子である。該保護層にはこのような有機の微粒子を少なくとも1種を含む。

- 本発明に用いる該有機微粒子を構成する重合体の合成に用いられる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類、ジエン類等が挙げられる。

これらの単量体について更に具体例を示す。

- 10 アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-（  
15 2-メトキシエトキシ）エチルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

- 20 クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。

ビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等が挙げられる。

- マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、  
25 マレイン酸ジブチル等が挙げられる。

フマル酸ジエステルとしては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル等が挙げられる。

イタコン酸ジエステルとしては、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。



- アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド類としては、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、2-メトキシメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。

- 10 ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

- スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、クロ  
15 ロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、2-メチルスチレン等が挙げられる。

- ジエン類としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、シクロペンタジエン及びその誘導体、ジシクロペンタジエン及びその誘導体、シクロヘキサジ  
20 ン、ノルボルナジエン等が挙げられる。

本発明の有機微粒子に用いられる重合体は、上記単量体の共重合体でもよい。

- 更に本発明の有機微粒子に用いられる重合体としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン及びこれらを含む共重合体等）、アセター  
25 ル樹脂、ポリエステル樹脂（テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸等のジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基等が置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等の縮合により得られるポリエステル）、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂（例えば、ナイ

- ロン46、6、7、11、12、66、610、612、11、22等)、ポリウレタン樹脂(トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、
- 5 ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等のポリイソシアナートと、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリアジペートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリアクリレートポリオール等のポリオールとの重付加反応又は重合反応に基づき合成された重合体等)、
- 10 尿素樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、スチレン 無水マレイン酸樹脂等が挙げられる。

これらの有機微粒子に用いられる重合体は、上述の重合体を形成する単量体のランダム共重合体でもよいし、ブロック又はグラフト共重合体でもよい。

- これらの有機微粒子に用いられる重合体は、融点が50℃以上、好ましくは80℃～250℃、特に100℃～200℃で、電解液に溶解しないものであれば
- 15 どのような重合体でも用いることができる。

本発明の有機微粒子に用いられる重合体は、ポリオレフィン類、フッ素樹脂等が好ましく用いられる。

- 無機物粒子としては、金属、非金属元素の炭化物、珪化物、窒化物、硫化物、
- 20 酸化物、珪酸塩を挙げることが出来る。

炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、SiC、窒化アルミニウム(AlN)、BN、BPが絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特にBeO、Be、BNを焼結助剤として用いたSiCが特に好ましい。

- カルコゲナイドの中では、酸化物が好ましく、酸化或いは還元されにくい酸化物が好ましい。これらの酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、BeO、CaO、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、SrO、ZrO<sub>4</sub>があげられる。これらの中で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、BeO、CaO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、SiO<sub>2</sub>、SrO、ZrO<sub>4</sub>が特に好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物で
- 25

あっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ステアタイト ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、フォルステライト ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、コージェライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 等、珪酸塩としては、珪酸アルミニウム、珪酸亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸ジルコニウム等が挙げられる。

保護層は、少なくとも上記の有機微粒子又は有機微粒子と無機微粒子の併用系よりなる。有機微粒子が結着剤の役割も果たすので、結着剤は必ずしも必要ではないが、用いる有機微粒子やが無機微粒子の種類によっては、別途結着剤を用いることもできる。結着剤は、後で述べる電極合剤を形成する時に用いる結着剤を用いることができる。保護層に用いる全微粒子と結着剤の比率は両者の総重量に対して、微粒子が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に70重量%以上がより好ましい。

保護層は、正極、負極のいずれか一方に塗設しても、正極、負極の両者に塗設してもよい。また、正極や負極が、集電体の両側に合剤を塗設して形成されている場合、保護層はその両側に塗設してもよいし、片面だけに塗設する形態であってもよい。但し、セパレーターを介して対抗する正極と負極のいずれか一方には塗設されている必要がある。

保護層の塗設方式は、集電体上に、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む合剤を塗設した後に、保護層を順次塗設する逐次方式でもよいし、合剤層と保護層を同時に塗設する同時塗布方式であってもよい。

本発明の非水二次電池に用いられる正、負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

本発明で用いられる負極材料としては、軽金属イオンを吸蔵放出できる化合物であればよい。これらには、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物があるが、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイドが好ましい。更にこれらは、組み合わせて用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質

化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。軽金属イオンとしては、リチウムが好ましい。

- 軽金属としてはリチウムが好ましい。軽金属合金としては、リチウムと合金を  
5 作る金属あるいはリチウムを含む合金が挙げられる。Al, Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdが特に好ましい。

- 金属化合物としては、以下に述べる金属酸化物、金属カルコゲナイドの他に、  
特開平5-159780号に記載のFeSi、Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>、FeSi<sub>2</sub>等のような珪化物、特開平6-290782号に記載のSiC、VC、Co<sub>2</sub>C、Si  
10 N、SnN、MoN等のような炭化物、窒化物が好ましい。

炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB、P、N、S、SiC、B<sub>4</sub>Cを0~10重量%含んでもよい。

- 15 酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。

- 遷移金属化合物としては、特にV、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Zn、W、Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44,972号公報記載のLi<sub>1-p</sub>Co<sub>q</sub>V<sub>1-q</sub>O<sub>z</sub>  
20 (ここでp=0.1~2.5、q=0~1、z=1.3~4.5)を挙げる事が出来る。

遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族~15族の元素、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。

- 25 例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO、GeO、GeO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、SnSiO<sub>3</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnSiO<sub>3</sub>、GeS、GeS<sub>2</sub>、SnS、SnS<sub>2</sub>、PbS、PbS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、SnSiS<sub>3</sub>などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸

化物、例えば  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_2$  であってもよい。

上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた X 線回折法で  $2\theta$  値で  $20^\circ$  から  $40^\circ$  に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物  
5 であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは  $2\theta$  値で  $40^\circ$  以上  $70^\circ$  以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 $2\theta$  値で  $20^\circ$  以上  $40^\circ$  以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の 500 倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは 100 倍以下であり、特に好ましくは 5 倍以下であり、最も好ましくは 結晶性の回折線を有さないことである。

10 上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi の中の 3 種以上の元素の複合カルコゲン化合物、複合酸化物であり、より好ましくは複合酸化物である。

特に好ましくは B、Al、Si、Ge、Sn、P の中の 3 種以上の元素から構成される複合酸化物である。これらの複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾  
15 するために周期律表の 1 族から 3 族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。

上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が特に好ましく、次の一般式 (1) で表される。



式中、 $\text{M}^1$  は Al、B、P、Si、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族  
20 元素、ハロゲン元素から選ばれる 2 種以上の元素を表し、 $a$  は 0.2 以上 2 以下の数を、 $t$  は 1 以上 6 以下の数を表す。

一般式 (1) の中で、次の一般式 (2) の化合物が更に好ましい。



式中、 $\text{M}^2$  は Al、B、P、周期律表第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、  
25 ハロゲン元素から選ばれる 2 種以上の元素を表し、 $b$  は 0.2 以上 2 以下の数を、 $t$  は 1 以上 6 以下の数を表す。

一般式 (1) の中で、次の一般式 (3) の化合物が更に好ましい。



式中、 $\text{M}^3$  は Al、B、P、Si の少なくとも 2 種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第 1 族

元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、 $c$ は0.2以上2以下の数、 $d$ は0.01以上1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 $t$ は1以上6以下の数を表す。

$M^3$  と  $M^4$  は一般式(3)の化合物を全体として非晶質化させるための元素であり、 $M_3$  は非晶化可能な元素であり、Al、B、P、Siの2種以上を組み合わせ用いるのが好ましい。 $M^4$  は非晶質の修飾が可能な元素であり、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素であり、K、Na、Cs、Mg、Ca、Ba、Y、Fが好ましい。 $b$ は0.2以上2以下の数、 $c$ は0.01以上1以下の数で、 $0.2 < b + c < 2$ 、 $t$ は1以上6以下の数を表す。

10 本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 $5^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては $500^{\circ}\text{C}$ 以上 $1500^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 $2^{\circ}\text{C}$ 以上 $10^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

本発明における昇温速度とは「焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ 表示)の50%」から「焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ 表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ 表示)の80%」から「焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ 表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出して

もよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガス

5 は純アルゴンである。

本発明の酸化物負極材料の焼成に当たっては雰囲気の酸素分圧を制御することが好ましい。好ましい酸素分圧は材料によって適宜選択できるが $-1 \log (P_{O_2} / \text{atm})$ が1以上20以下であることが好ましい。酸素分圧は安定化ジルコニアを用いた酸素センサーによって測定できる。雰囲気としては $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$   
10、 $CO_2$ 、 $Ar$ 、 $He$ 、 $Kr$ 、 $Xe$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 等を適宜混合して用いることができる。

本発明の負極材料は合成後、もしくは焼成、粉碎後に加熱処理を行うことができる。加熱温度、雰囲気としては特に限定はなく材料に応じて適宜選択できる。温度として好ましくは $100^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下さらに好ましくは $100^\circ\text{C}$ 以上  
15  $500^\circ\text{C}$ 以下である。雰囲気として好ましくは雰囲気の $-L \log (P_{O_2} / \text{atm})$ が0以上18以下が好ましい。 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $Ar$ 、 $He$ 、 $N_2$ 等の混合ガスを用いることができる。雰囲気の酸素分圧は安定化ジルコニアを用いた酸素センサーを用いて測定することができる。

本発明で示される化合物の平均粒子サイズは $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。所  
20 定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特  
25 に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{Po}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、

- $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.15}$ 、  
5  $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.19}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{2.5}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{2.84}$ 、  
10  $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{2.65}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.1}$   
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、  
15  $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、  
20  $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、  
25  $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、  
 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、



- $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{2.94}$ 、  
5  $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{2.74}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{3.63}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{3.63}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、  
10  $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.08}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.04}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.08}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{2.98}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
15  $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_4$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.15}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.3}$ 、  
20  $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.3}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.05}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.1}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.03}$ 、  
25  $\text{Sn}_{1.5}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.03}$ 、  
 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、

- $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、  
5  $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
10  $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、  
15  $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、  
20  $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
25  $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.48}\text{B}_{0.52}\text{P}_{0.52}\text{Cs}_{0.10}\text{O}_{3.85}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.38}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.09}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_{3.89}$ 、

- $\text{Sn}_{1.0} \text{Al}_{0.48} \text{B}_{0.52} \text{P}_{0.52} \text{Cs}_{0.10} \text{Ge}_{0.10} \text{O}_{4.05}$ ,  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{O}_3$ ,  
 $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ ,  
 $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.7} \text{O}_{2.5}$ ,  
5  $\text{SnSi}_{0.8} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ ,  
10  $\text{SnSi}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_3$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.4} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{O}_{2.7}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.3} \text{O}_{3.25}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ ,  
15  $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{O}_{4.30}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_{3.85}$ ,  
 $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.15}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ ,  
20  $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.85}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.8}$ ,  
25  $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.4} \text{O}_{3.1}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.8} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ ,  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ ,  
 $\text{Sn}_{0.9} \text{Mn}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.95}$ ,  
 $\text{Sn}_{0.9} \text{Fe}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.95}$

- $\text{Sn}_{0.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.3} \text{Ge}_{0.7} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.2} \text{Mn}_{0.8} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
5  $\text{Sn}_{0.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.8} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{B}_4 \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
10  $\text{Sn}_{1.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{K}_{0.2} \text{O}_3$ 、  
 $\text{Sn}_{1.0} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{K}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
15  $\text{Sn}_{1.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_3$ 、  
 $\text{Sn}_{1.0} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Rb}_{0.2} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Rb}_{0.2} \text{O}_3$ 、  
20  $\text{Sn}_{1.0} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Rb}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Cs}_{0.2} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Cs}_{0.2} \text{O}_{2.9}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.0} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Cs}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、  
25  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{3.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{Rb}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Ge}_{0.05} \text{O}_{3.65}$ 、

- $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{Ge}_{0.02} \text{O}_{3.83}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{P}_{3.2}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.7}$ 、  
5  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.3} \text{Ba}_{0.08} \text{Mg}_{0.08} \text{O}_{3.26}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.28}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{O}_{3.6}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.7}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.5} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.65}$ 、  
10  $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Li}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.05} \text{Mg}_{0.05} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{K}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.65}$ 、  
15  $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Cs}_{0.05} \text{Mg}_{0.05} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.03}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_3$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.06} \text{O}_{3.07}$ 、  
 $\text{SnB}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.14} \text{O}_{3.03}$ 、  
20  $\text{SnPBa}_{0.06} \text{O}_{3.58}$ 、  
 $\text{SnPK}_{0.1} \text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPK}_{0.05} \text{Mg}_{0.05} \text{O}_{3.58}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.1} \text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPBa}_{0.06} \text{F}_{0.03} \text{O}_{3.54}$ 、  
25  $\text{SnPK}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPK}_{0.05} \text{Mg}_{0.05} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.53}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnPCs}_{0.05} \text{Mg}_{0.05} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.53}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Ba}_{0.08} \text{F}_{0.08} \text{O}_{3.54}$ 、

- $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Li}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Ba}_{0.1} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.34}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.23}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.05} \text{O}_{4.23}$ 、  
5  $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Cs}_{0.2} \text{O}_{3.5}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.68}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{F}_{0.08} \text{O}_{3.54}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.6} \text{Mg}_{0.04} \text{Ba}_{0.04} \text{O}_{3.68}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.2} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{O}_{3.58}$ 、  
10  $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.4} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{3.6}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.6}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.2} \text{Ba}_{0.1} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.45}$ 、  
15  $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.2} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.6}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{Ba}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{Ba}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.9}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.4} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.3} \text{O}_{4.65}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.2} \text{PK}_{0.2} \text{O}_{4.4}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.4} \text{PK}_{0.1} \text{O}_{4.65}$ 、  
20  $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.63}$ 、  
 $\text{Sn}_{1.5} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.63}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.4} \text{O}_{3.1}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.4} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.8}$ 、  
25  $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{OP}_{0.2} \text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{O}_{4.30}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{OP}_{0.3} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.95}$ 、

- $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
5  $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、  
10  $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、  
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、  
15  $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
20  $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.001}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{K}_{0.5}\text{O}_{1.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.02}\text{P}_{0.3}\text{K}_{0.1}\text{O}_{1.84}$ 、  
25  $\text{SnGe}_{0.02}\text{P}_{0.15}\text{B}_{0.15}\text{K}_{0.1}\text{O}_{1.69}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.8}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.15}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.05}\text{O}_{3.15}$ 、

- $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.5}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Ba}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.3}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Pb}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.3}$ 、  
5  $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.05} \text{K}_{0.15} \text{O}_{3.325}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.425}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.01} \text{O}_{3.201}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.425}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、  
10  $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Na}_{0.1} \text{O}_{3.205}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Ca}_{0.05} \text{O}_{3.275}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Sc}_{0.02} \text{O}_{3.28}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Y}_{0.01} \text{O}_{3.365}$ 、  
15  $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.4}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Al}_{0.05} \text{O}_{3.425}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.35} \text{B}_{0.35} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.85}$ 、  
20  $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.01} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.97}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.001} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.952}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.02} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.09}$ 、  
25  $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{1.0} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.95}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.5} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.8} \text{K}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{5.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.8} \text{P}_{0.9} \text{B}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{6.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{1.0} \text{P}_{1.0} \text{B}_{1.0} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{7.05}$ 、  
 $\text{SnGe}_{1.3} \text{P}_{1.0} \text{B}_{1.0} \text{K}_{0.2} \text{O}_{8.7}$ 、



- $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.4}\text{B}_{0.6}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.05}\text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2}\text{P}_{1.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{4.2}$ 、  
5  $\text{SnGe}_{0.2}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.9}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.5}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{5.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.6}\text{P}_{0.8}\text{B}_{0.8}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{5.45}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.7}\text{P}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{O}_7$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.8}\text{P}_{0.9}\text{B}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_{6.7}$ 、  
10  $\text{SnGe}_1\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{4.45}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{O}_{1.2}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.3}\text{O}_{1.6}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.5}\text{O}_{2.0}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.8}\text{O}_{2.6}$ 、  
15  $\text{SnGeO}_3$ 、  
 $\text{SnGe}_{1.3}\text{O}_{3.6}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.001}\text{SiP}_{0.1}\text{K}_{0.5}\text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.02}\text{Si}_{0.3}\text{K}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.24}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 、  
20  $\text{SnGe}_{0.05}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{4.0}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.05}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.05}\text{O}_{3.35}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.0}$ 、  
25  $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.05}\text{P}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Pb}_{0.05}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.4}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.05}\text{K}_{0.15}\text{O}_{3.525}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{O}_{4.025}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3.401}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.05}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.425}$ 、

- $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.405}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.6} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{4.35}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Na}_{0.1} \text{O}_{3.805}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{3.405}$ 、  
5  $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Ca}_{0.05} \text{O}_{3.675}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.01} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.27}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.02} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Sc}_{0.02} \text{O}_{3.32}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Y}_{0.01} \text{O}_{3.765}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{P}_{0.2} \text{B}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{3.3}$ 、  
10  $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.2} \text{Mg}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.75}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.6}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Ba}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.3}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.05} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.26}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.01} \text{O}_{3.25}$ 、  
15  $\text{SnGe}_{0.2} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{Mg}_{0.5} \text{K}_{0.5} \text{O}_{3.15}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.7} \text{P}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{K}_{0.5} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.4} \text{P}_{0.35} \text{B}_{0.35} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.95}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.01} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.77}$ 、  
20  $\text{SnGe}_{0.001} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.552}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{P}_{1.0} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{4.95}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.01} \text{P}_{0.6} \text{B}_{0.6} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.01} \text{O}_{3.68}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.5} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.8} \text{K}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{5.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{1.0} \text{Si}_{0.001} \text{P}_{1.0} \text{B}_{1.0} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{7.052}$ 、  
25  $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.4} \text{B}_{0.6} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.2} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.05} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.65}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{4.1}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.75}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{Si}_{0.5} \text{P}_{1.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{5.2}$ 、

$\text{SnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{5.85}$ 、  
 $\text{SnGe}_1\text{Si}_{1.2}\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{6.85}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{1.7}\text{O}_{4.6}$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.3}\text{Si}_{2.0}\text{O}_{5.8}$ 、  
 5  $\text{SnGe}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_5$ 、  
 $\text{SnGe}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{4.0}$ 、  
 $\text{SnGeSi}_2\text{O}_7$ 、  
 $\text{SnGe}_{1.3}\text{Si}_{1.8}\text{O}_{7.2}$ 、  
 $\text{SnGeSiO}_5$ 。

- 10 上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまで  
 でよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル％が好ましいが、特に、1  
 15 00～600モル％が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。  
 軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的  
 方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属ある  
 いはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法是、軽  
 金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させ  
 20 る方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあ  
 るいはリチウムイオンが特に好ましい。

本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイ  
 ド系金属（Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や、電子伝  
 導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを  
 25 含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル％が好ましい。

本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられ  
 る正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。  
 この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ま  
 しい。さらに電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 $\text{PbO}_2$ 、Fe

- 2  $\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ などやまたはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ である。これらの表面処理に使用される金属酸化物の量は、該正極活物質・
- 5 負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。

- 10 本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第IA、第IIAの
- 15 元素）、及びまたはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30モル%が好ましい。

- 本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr
- 20 Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

- 本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～
- 25 2.2になるように混合して合成することが好ましい。

本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 $\text{Li}_x\text{QO}_y$ （ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属）、 $x=0.2\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$ ）であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、P

b、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30モル%が好ましい。

本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}$ 、  
 5  $\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Bi}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Si}_{1-b}\text{O}_2$ 、  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  と  $\text{MnO}_2$  の混合物、 $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_3$  と  $\text{MnO}_2$  の混合物、  
 10  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_3$  と  $\text{MnO}_2$  の混合物（ここで  $x=0.2\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim5$ ）をあげられる。

本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}$ 、  
 $\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、  
 15  $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、  
 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで  $x=0.7\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ ）があげられる。

本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}$ 、  
 20  $\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ここで  $x=0.7\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）があげられる。ここで、上記の  $x$  値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

25 正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば  $250\sim2000^\circ\text{C}$  が好ましく、特に  $350\sim1500^\circ\text{C}$  が好ましい。焼成に際しては  $250\sim900^\circ\text{C}$  で仮焼する事が好ましい。焼成

時間としては1～72時間が好ましく、更に好ましくは2～20時間である。また、原料の混合法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃～900℃でアニールしてもよい。

- 5 焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

- 10 本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。

本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50  $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

- 15 所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

- 20 本発明に用いられる負極材料と正極活物質との組み合わせは、好ましくは一般式(1)で示される化合物と $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、または $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{V}_{1-a}\text{O}_2$ （ここで $x=0.7\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）の組み合わせであり、高い放電電
- 25 圧、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水二次電池を得ることができる。

本発明の負極材料へのリチウム挿入の当量は3～10当量になっており、この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）、負

極材料のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

- 5 予め、正極以外のリチウム供給源から負極にリチウムを挿入しておく場合、リチウム供給源としては、リチウム金属、リチウム合金（Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdとリチウムの合金）の箔や金属粉を利用するのが好ましい。これらの金属箔等は、負極合剤の上に直接或いは本発明の保護層を介して位置させても良い。また負極合剤のない集電体上に位置させても良い。箔は、20  $\mu$ m程度の薄いものを均一に付与しても良いし、より厚いものを部分的に配置しても良い。箔の厚みは、電池形成後自然に負極に挿入される量から決めることが出来る。
- 10

- 電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。
- 15
- 20

- 結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失
- 25

活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオ  
5 レフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

本発明の負極材料を非水二次電池系において使用するに当たっては、本発明の化合物を含む水分散合剤ペーストを集電体上に塗布・乾燥し、かつ該水分散合剤ペーストのpHが5以上10未満、さらには6以上9未満であることが好ましい  
10 。また、該水分散ペーストの温度を5℃以上80℃未満に保ち、かつペーストの調製後7日以内に集電体上への塗布を行うことが好ましい。

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のためには、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗をあげ、電流を遮断する機能を持つ  
15 ことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上180℃以下、より好ましくは110℃以上170℃以下である。

隙間の作り方は、材料によって異なるが公知のいずれの方法であっても良い。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは、0.05 μmから30 μmであり、0.1 μmから20 μmが好ましい。更に、延伸法、相  
20 分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であっても良い。布の場合は、隙間は繊維間の空隙であり、織布、不織布の作り方に依存する。これらの隙間のしめる比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

本発明のセパレーターは、5 μm以上100 μm以下、より好ましくは10 μm  
25 m以上80 μm以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。

本発明のセパレーターは、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アセタール化ビニルアルコールがあげられ、プロピレン、フッ化エチレンが



特に好ましい。

微多孔性のフィルムは、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマーからなるものが好ましい。さらに、ポリエチレンとポリプロピレン、ポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。

- 5 不織布や織布は、糸の径が0.1  $\mu\text{m}$ から5  $\mu\text{m}$ で、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン1共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維糸からなるものが好ましい。
- 10 これらのセパレーターは、単一の材料であっても、複合材料であっても良い。特に、孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。

- 本発明のセパレーターは、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでも良い。更に空隙や表面を界面活性剤で処理して親水化したものでも良い。

- 電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボラ

ンリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiBF}_4$  および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が特に好ましい。

これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。

有機固体電解質では、ポリエチレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキシド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。

さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 $\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 $\mu\text{m}$ が用いられる。

また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加

- することが知られている。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノンと*N*, *N'*-置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル（特開昭62-287, 580）、
- 5   キルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル（特開昭62-287, 580）、
- 10   四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などが挙げられる。

- また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電
- 15   性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

- 正負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。
- 20   特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $Al-Cd$ 合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、
- 25   ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim 500\mu m$ のものが用いられる。
- 電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、扁平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合

剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。

- 5     例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選
- 10    定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。
- 15    ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000 ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ5
- 20    00 ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3 t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1～50 m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負
- 25    極シート幅の比は、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。
- 該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を

注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、

肩もみ機など)などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

- 本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 $Li_x CoO_2$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$  (ここで  $0 \leq x \leq 1$ ) を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として、リチウム金属、リチウム合金 ( $Li-An$ 、炭素質化合物、酸化物 ( $LiCoVO_4$ 、 $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $SiO$ 、 $GeO_2$ 、 $GeO$ 、 $SnSiO_3$ 、 $SnSi_{0.3}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.3}O_3$ )、硫化物 ( $TiS_2$ 、 $SnS_2$ 、 $SnS$ 、 $GeS_2$ 、 $GeS$ )、 $Sn_{1.0}Al_{0.48}B_{0.52}P_{0.52}Cs_{0.10}O_{3.85}$ 、 $Sn_{1.0}Al_{0.38}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.09}K_{0.10}Ge_{0.09}O_{3.89}$  などを含む少なくとも 1 極の化合物を用いることが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤
- 15 には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリプルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 $LiPF_6$  を含み、さらに、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$  などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、シリンダー、扁平、
- 20 角型のいずれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段 (例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター) を備えることが好ましい。
- 25

## 図面の簡単な説明

第1図は、実施例に使用した円筒形電池の断面図を示したものである。図中の符号は以下の内容を表わす。

- |    |    |        |
|----|----|--------|
|    | 8  | 正極シート  |
| 5  | 9  | 負極シート  |
|    | 10 | セパレーター |
|    | 11 | 電池缶    |
|    | 12 | 電池蓋    |
|    | 13 | ガスケット  |
| 10 | 14 | 安全弁    |

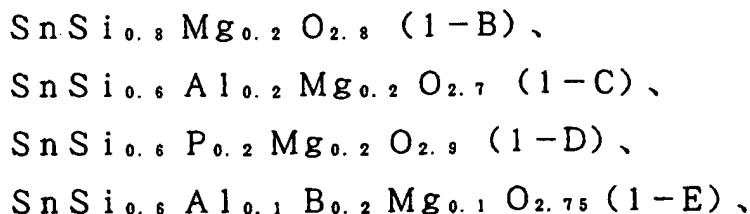
## 発明を実施するための最良の形態

以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

## 15 合成例－1

一酸化錫13.5g、二酸化珪素3.6g、酸化マグネシウム0.64g、酸化ほう素0.69gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1200℃で10時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、これを粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径4.5μmの $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ （化合物1-A）を得た。また、CuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、下記の化合物を得た。





## 実施例-1-1

負極材料として、合成例-1で合成した化合物1-Aを用いて、それを88重量%、鱗片状黒鉛6重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビリニ  
 5 デンの水分散物を4重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%および酢酸リチウム1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、負極aを作った。

負極bは、負極aの上に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径1 $\mu\text{m}$ ) 94.5重量%  
 10 、ポリフッ化ビニリデン4.5重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%の割合で混合し、水を媒体として混練してスラリー化したものを塗布して作成した。

これらの負極、a、bを乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さに切断して帯状のそれぞれ負極シート、a、bを作製した。負極シート  
 15 の厚みは、負極シートaが78 $\mu\text{m}$ 、負極シートbが100 $\mu\text{m}$ であった。

正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$ を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗  
 20 布し、正極aを作った。

正極bは、正極aの上に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径1 $\mu\text{m}$ ) 94.5重量%、ポリフッ化ビニリデン4.5重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%の割合で混合し、水を媒体として混練してスラリー化したものを塗布して作成した。

これらの正極、a、bを乾燥、プレス、切断し正極シート、a、bを作った。  
 25 正極シートの厚みは、正極シートaが250 $\mu\text{m}$ 、正極シートbが265 $\mu\text{m}$ であった。

負極シートaと正極シートa、負極シートbと正極シートbを組み合わせ、以下に述べる方法により、電池A (比較用)と電池B (本発明)を作った。負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリー



ド板をスポット溶接した後、露点 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の乾燥空气中で $150^{\circ}\text{C}$  2時間脱水乾燥した。

さらに、脱水乾燥済み正極シート（８）、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター（セルガード 2400）、脱水乾燥済み負極シート（９）およびセパレーター（１０）の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶（１１）に収納した。１Ｌ当たり $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ を各々 0.95、0.05 mol 含有し、溶媒がエチレンカーボネートとジエチルカーボネート 2 : 8 容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋（１２）をガスケット（１３）を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子（１２）は正極シート（８）と、電池缶（１１）は負極シート（９）とあらかじめリード端子により接続した。第１図に円筒型電池の断面を示した。なお、（１４）は安全弁である。

電池Ａ（比較用）と電池Ｂ（本発明）はそれぞれ 10 個ずつ作成し、 $1\text{ mA/cm}^2$  で 4.15 V まで充電した後、 $60^{\circ}\text{C}$  にて 3 週間保存した。3 週間後にそれぞれの電池の開路電圧を測定し、次の結果を得た。

	電池番号	電池Ａ（比較電池）	電池Ｂ（本発明の電池）
		の開路電圧	の開路電圧
20	1	1.03	4.10
	2	1.05	4.09
	3	0.90	4.10
	4	0.51	4.10
	5	0.03	4.11
	6	1.06	4.09
25	7	1.00	4.09
	8	0.72	4.10
	9	1.09	4.11
	10	0.09	4.10

以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が

安定していることがわかる。

#### 実施例－１－２

実施例－１－１の電池A、Bと同じ電池をそれぞれ300個ずつ作製し、4.15Vまで充電した。充電不良の電池の個数を求めたところ、比較用の電池Aでは6個、本発明の電池Bでは0個であり、明らかに不良品発生率が改良されていることがわかった。

#### 実施例－１－３

実施例－１－１で用いた負極材料1-Aのかわりに、1-Bから1-Fを用い実施例－１－１と同様な実験を行ったところ、ほぼ実施例－１－１と同様な結果が得られた。

#### 実施例－１－４

実施例－１－１の負極シートbと正極シートaを組み合わせて電池Cを作った。正極シートbのかわりに、保護層の厚みを変えてシート厚280 $\mu$ mとした正極シートcと負極シートaとを組み合わせて電池Dを作った。これらの電池C、Dを用いて、実施例－１－１と同様な実験を行ったところ、電池B同様に保存後の電圧降下が少なく性能の安定なことがわかった。但し、開路電圧はC、Dとも電池Bよりわずかに低下していた。

#### 実施例－２－１

負極材料として、合成例－１で合成した化合物1-Aを用いて、それを88重量%、鱗片状黒鉛6重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビリニデンの水分散物を4重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%および酢酸リチウム1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18 $\mu$ mの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、負極aを作った。

負極b-1からb-4は、負極aの上に、導電性粒子等を表1に示す割合で混合し、水を媒体として混練してスラリー化したものを塗布して作成した。

これらの負極a、b-1からb-4を乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さ切断して帯状のそれぞれ負極シートa、b-1からb-4を作製した。負極シートの厚みは、負極シートaが78 $\mu$ m、負極シートb-

1 から b-4 が  $100\mu\text{m}$  であった。

正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$  を 87 重量%、鱗片状黒鉛 6 重量%、アセチレンブラック 3 重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物 3 重量%とポリアクリル酸ナトリウム 1 重量%を加え、水を媒体として混練して  
5 得られたスラリーを厚さ  $20\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布し、正極 a を作った。

正極 b-1 から b-4 は、正極 a の上に、負極と同様に、表 1 に示した導電性粒子等の組成物のスラリーを塗布して作成した。

これらの正極 a, b-1 から b-4 を乾燥、プレス、切断し正極シート a, b  
10 -1 から b-4 を作った。正極シートの厚みは、正極シート a が  $250\mu\text{m}$ 、正極シート b-1 から b-4 が  $265\mu\text{m}$  であった。

表 1、保護層の組成

		固形分混合比 (重量%)			
		b-1	b-2	b-3	b-4
15	導電性粒子				
	鱗片状黒鉛 $3.5\mu\text{m}$	92	82	50	0
	アセチレンブラック $0.2\mu\text{m}$	0	8	0	0
	ニッケル粉末 $2.0\mu\text{m}$	0	0	0	92
	$\alpha$ -アルミナ	0	0	41	0
20	ポリフッ化ビニリデン	7	8	8	7
	カルボキシメチルセルロース	1	2	1	1
	トータル	100	100	100	100

上記の各負極シートと正極シートを表 2 に示したように組み合わせ、実施例-1-1 と同様な方法により、電池 A (比較用) と電池 B (本発明) を作った。

25 電池 A (比較用) と電池 B-1 から B-8 (本発明) はそれぞれ 10 個ずつ作成し、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$  で 4.15V まで充電した後、 $60^\circ\text{C}$  にて 3 週間保存した。3 週間後にそれぞれの電池の開路電圧を測定し、表 2 に示す結果を得た。

表 2

	電池の種類	負極シート	正極シート	開路電圧	電圧変動の
				平均値	標準偏差
	A (比較電池)	a	a	0.72 V	0.33
5	B-1 (本発明)	b-1	b-1	4.10	0.01
	B-2 (本発明)	b-2	b-2	4.10	0.01
	B-3 (本発明)	b-3	b-3	4.11	0.01
	B-4 (本発明)	b-4	b-4	4.09	0.02
	B-5 (本発明)	b-2	a	4.10	0.01
10	B-6 (本発明)	b-3	a	4.11	0.01
	B-7 (本発明)	a	b-2	4.10	0.01
	B-8 (本発明)	a	b-3	4.11	0.01

以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が安定していることがわかる。

#### 15 実施例-2-2

実施例-2-1の電池A, B-1からB-8と同じ電池をそれぞれ300個ずつ作製し、4.15 Vまで充電した。充電不良の電池の個数を求めたところ、比較用の電池Aでは6個、本発明の電池B-1からB-8では0個であり、明らかに不良品発生率が改良されていることがわかった。

#### 20 実施例-2-3

実施例-2-1で用いた負極材料1-Aのかわりに、1-Bから1-Fを用い実施例-1と同様な実験を行ったところ、ほぼ実施例-2-1と同様な結果が得られた。

#### 実施例-2-4

- 25 実施例-2-1の負極シートb-2とb-3の保護層の厚みを85  $\mu\text{m}$ に変更する以外はb-2、b-3と全く同様にして負極シートc-1, c-2を作った。この負極シートと正極シートaを組み合わせで電池C-1, C-2を作った。この電池C-1, C-2を用いて、実施例-2-1と同様な実験を行ったところ、電池B同様に保存後の電圧降下が少なく性能の安定なことがわかった。

## 実施例－３－１

負極材料として、合成例－１で合成した化合物１－Ａを用いて、それを８８重量％、鱗片状黒鉛６重量％の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を４重量％、カルボキシメチルセルロース１重量％および酢酸リチウム１重量％を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ１８μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、負極aを作った。

負極bは、負極aの上に、フッ化リチウム９４．５重量％、ポリフッ化ビニリデン４．５重量％、カルボキシメチルセルロース１重量％の割合で混合し、水を媒体として混練してスラリー化したものを塗布して作成した。

これらの負極a、bを乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さ切断して帯状のそれぞれ負極シートa、bを作製した。負極シートの厚みは、負極シートaが７８μm、負極シートbが１００μmであった。

正極材料として、LiCoO<sub>2</sub>を８７重量％、鱗片状黒鉛６重量％、アセチレンブラック３重量％、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物３重量％とポリアクリル酸ナトリウム１重量％を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ２０μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布し、正極aを作った。

正極bは、正極aの上に、フッ化リチウム９４．５重量％、ポリフッ化ビニリデン４．５重量％、カルボキシメチルセルロース１重量％の割合で混合し、水を媒体として混練してスラリー化したものを塗布して作成した。

これらの正極a、bを乾燥、プレス、切断し正極シートa、bを作った。正極シートの厚みは、正極シートaが２５０μm、正極シートbが２６５μmであった。

負極シートaと正極シートa、負極シートbと正極シートbを組み合わせ、実施例－１－１と同様な方法により、電池A（比較用）と電池B（本発明）を作った。

電池A（比較用）と電池B（本発明）はそれぞれ１０個ずつ作成し、１mA/cm<sup>2</sup>で４．１５Vまで充電した後、６０℃にて４週間保存した。４週間後にそれぞ

れの電池の開路電圧を測定し、次の結果を得た。

	電池番号	電池A (比較電池)	電池B (本発明の電池)
		の開路電圧	の開路電圧
5	1	0. 9 7	4. 1 1
	2	0. 8 9	4. 0 6
	3	0. 9 2	4. 0 8
	4	0. 8 7	4. 1 2
	5	1. 0 1	4. 1 0
10	6	0. 0 6	4. 1 1
	7	0. 3 5	4. 0 4
	8	0. 2 1	4. 1 1
	9	0. 8 7	4. 0 9
	1 0	0. 3 8	4. 1 2

以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が安定していることがわかる。

#### 実施例－３－２

実施例－３－１の電池A、Bと同じ電池をそれぞれ300個ずつ作製し、4.15Vまで充電した。充電不良の電池の個数を求めたところ、比較用の電池Aでは9個、本発明の電池Bでは0個であり、明らかに不良品発生率が改良されていることがわかった。

#### 実施例－３－３

実施例－３－１で用いた負極材料1-Aのかわりに、1-Bから1-Fを用い実施例－３－１と同様な実験を行ったところ、ほぼ実施例－３－１と同様な結果が得られた。

#### 25 実施例－３－４

実施例－３－１の負極シートbと正極シートaを組み合わせで電池Cを作った。正極シートbのかわりに、保護層の厚みを変えてシート厚280μmとした正極シートcと負極シートaとを組み合わせで電池Dを作った。これらの電池C、Dを用いて、実施例－３－１と同様な実験を行ったところ、電池B同様に保存後

の電圧降下が少なく性能の安定なことがわかった。但し、開路電圧はC、Dとも電池Bよりわずかに低下していた。

#### 実施例－3－5

一酸化錫、アルミナ、酸化ほう素、ピロリン酸錫、フッ化マグネシウムの所定  
 5 量を乾式混合し、アルミナ製坩堝にいれ、アルゴン雰囲気下15℃/分で100  
 0℃まで昇温した。10時間焼成した後10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉  
 より取り出した。この試料を粗粉碎し、更にジェットミルで粉碎し、平均粒径6  
 . 5 μmの粉末を得た。これはCuKα線を用いたX線回折法に於いて2θ値で  
 28度付近に頂点を有するブロードなピークを有するものであり、2θ値で40  
 10 度以上70度以下には結晶性の回折線は見られなかった。この化合物は元素分析  
 により、 $\text{SnAl}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.15}$ （化合物G）であるこ  
 とがわかった。

実施例－3－1の化合物1－Aの替わりに化合物Gを用いる以外は実施例－3  
 －1の負極シートaと全く同様にして負極シート5aを作った。また補助層を有  
 15 する負極シートbと同様にして5bを作った。これらの負極シート5a、5bと  
 実施例－3－1の正極シートとを組み合わせる電池5a、5bを作り、実施例－  
 3－1と同様な実験を行い、下表の結果を得た。

	電池番号	電池5a（比較電池）	電池5b（本発明の電池）
		の開路電圧	の開路電圧
20	1	0.53	4.13
	2	0.46	4.12
	3	0.48	4.11
	4	0.60	4.12
	5	0.73	4.10
25	6	0.58	4.11
	7	0.05	4.09
	8	0.18	4.12
	9	0.67	4.11
	10	0.18	4.10

以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が安定していることがわかる。

#### 実施例－４－１

負極材料として、合成例－１で合成した化合物１－Ａを用いて、それを８８重量％、  
5 量％、鱗片状黒鉛６重量％の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビリニ  
デンの水分散物を４重量％、カルボキシメチルセルロース１重量％および酢酸リ  
チウム１重量％を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラ  
リーを厚さ１８μmの銅箔の両面に、エクストルージョン法により乾膜厚９０μm  
になるように塗布し、負極aを作った。

10 負極bは、負極aの両面に、ケミパールW700（三井石油化学株製；ポリエ  
チレン微粒子、平均粒径１μm、MFT115℃）乾膜厚７μmとなるように塗  
布して作製した。

負極cは、負極aの両面に、ケミパールW700を７５重量％、ZrO<sub>2</sub>を２  
５重量％含有する塗布液を乾膜厚７μmとなるように塗布して作製した。

15 これらの負極a、b及びcを乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所  
定の幅、長さ切断して帯状のそれぞれ負極シートa、b及びcを作製した。

正極材料として、LiCoO<sub>2</sub>を８７重量％、鱗片状黒鉛６重量％、アセチレ  
ンブラック３重量％、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物  
３重量％とポリアクリル酸ナトリウム１重量％を加え、水を媒体として混練して  
20 得られたスラリーを厚さ２０μmのアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で乾  
膜厚２９０μmになるように塗布し、正極aを作った。

正極bは、正極aの両面に、ケミパールW700を乾膜厚７μmとなるように  
塗布して作製した。

正極cは、正極aの両面に、ケミパールW700を７５重量％、ZrO<sub>2</sub>を２  
25 ５重量％含有する塗布液を乾膜厚７μmとなるように塗布して作製した。

これらの正極a、b及びcを乾燥、プレス、切断し正極シートa、b及びcを  
作製した。

負極シートaと正極シートa、負極シートbと正極シートb及び負極シートc  
と正極シートcを組み合わせ、実施例－１－１と同様の方法により、電池AS（



比較用)と電池BS(本発明)及び電池CS(本発明)を作製した。

更に上記の様に作製した電池BS及びCSにおいて、セパレーターを除去する以外同様にしてそれぞれ電池B及びCを作製した。

- 比較用電池ASと本発明の電池BS、CS、B及びCはそれぞれ10個ずつ作製し、1mA/cm<sup>2</sup>で4.15Vまで充電した後、60℃にて3週間保存した。3週間後にそれぞれの電池の開路電圧を測定し、次の結果を得た。

表 3

電 池	開路電圧(3週間後)
AS(比較用)	3.99V
BS(本発明)	4.10
CS( " )	4.09
B( " )	4.07
C( " )	4.07

以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が安定していることがわかる。

#### 実施例-4-2

- 実施例-4-1の電池AS、BS、CS、B及びCと同じ電池をそれぞれ100個ずつ作製し、4.15Vまで充電した。充電不良の電池の個数を求めたところ、比較用の電池ASでは3個、本発明の電池BS、CS、B及びCでは0個であり、明らかに不良品発生率が改良されていることがわかった。

#### 実施例-4-3

- 実施例-4-1で作製した電池AS、BS及びBにおいて、用いた負極材料1-Aのかわりに、1-Bから1-Fを用い実施例-4-1と同様な実験を行ったところ、ほぼ実施例-4-1と同様な結果が得られた。

#### 実施例-4-4

実施例-4-1の電池BS及びBにおいて、負極シートbの代わりに負極シ-

- ト a を用いる以外同様にして電池 D S 及び D を作製した。更に電池 C において、正極シート c のかわりに、保護層の厚みを変えてシート厚  $280\mu\text{m}$  とした正極シート d を用いる以外同様にして電池 F を作製した。これらの電池 D S、D 及び F を用いて、実施例 - 4 - 1 と同様な実験を行ったところ、電池 B 同様に保存後
- 5 の電圧降下が少なく性能の安定なことがわかった。

#### 実施例 - 4 - 5

- 実施例 - 4 - 1 及び 4 - 4 で作製した電池 A S、B S、C S、D S、B、C、D 及び F のうちで正常に充放電する電池をそれぞれ 5 個ずつ 4.4 V まで充電した。このように充電された電池を外部短絡させたところ、比較用の電池 A S は 5
- 10 個とも電池の蓋部より電解液がガスとともに吹き出した。ところが本発明の電池 B S、C S、D S、B、C、D 及び F はいずれもそのようなことは発生しなかった。

#### 合成例 - 2

- ピロリン酸錫 10.3 g、一酸化錫 6.7 g、三酸化二硼素 1.7 g、炭酸セ
- 15 シウム 1.6 g、二酸化ゲルマニウム 0.7 g を乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴンガスで希釈した  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  (80/1 vol 比) 混合ガスを流入した。この雰囲気下で  $15^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温した。この時、 $-10\text{g}(\text{PO}_2/\text{atm})$  で示される酸素分圧の値は 11.2 であった。この温度で 12 時間焼成した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で室温にまで降温し、焼成炉より取り出した
- 20 。該化合物は均一で黄色透明であった。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径  $7.0\mu\text{m}$  の粉末を得た (化合物 2 - A)。これは Cu K $\alpha$  線を用いた X 線回折法において  $2\theta$  値で  $28^\circ$  付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、 $2\theta$  値で  $40^\circ$  以上  $70^\circ$  以下には結晶性の回折線は見られなかった。

#### 25 実施例 - 5 - 1

負極材料として合成例 2 で得た化合物 2 - A 86 重量部を用いて、導電剤としてアセチレンブラック 3 重量部とグラファイト 6 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリ弗化ビニリデンを 4 重量部およびカルボキシメチルセルロース 1 重量部を加え、水を媒体として混練し、負極合剤スラリーを得た。該スラリー

を厚さ10  $\mu\text{m}$ の銅箔の両面にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥して負極合剤シートを得た。

- 次に $\alpha$ -アルミナ88重量部、グラファイト9重量部、カルボキシメチルセル  
ロース3重量部に水を媒体として加えて混練し、保護層スラリーを得た。該スラ  
5 リーを上記負極合剤シート上に塗設・乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形  
して帯状負極シートbを作成した。また保護層のスラリーを塗設しない負極合剤  
シートをカレンダープレスにより圧縮成形し負極シートaを得た。

この負極シート前駆体にニッケルリード板をスポット溶接した後、露点-40  
°C以下の空气中で230°Cで30分脱水乾燥した。

- 10 この負極合剤シート全面に4mm×5mmに裁断した厚さ35  $\mu\text{m}$ のリチウム箔（  
純度99.8%）をシートの長さ方向に対して直角に10mm間隔で貼りつけた。

- 正極活性物質として $\text{LiCoO}_2$ を85重量部、導電剤としてアセチレンブラ  
ック3重量部とグラファイト5重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてNi  
p o l 8 2 0 B（日本ゼオン製）3重量部とカルボキシメチルセルロース1重量  
15 部とポリビニリデンフルオライド2重量部、炭酸水素ナトリウム1重量部を加え  
、水を媒体として混練して正極合剤スラリーを得た。

該スラリーを厚さ20  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にエクストルージョン式塗  
布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の正極  
シートaを作成した。

- 20 また、 $\alpha$ -アルミナ49重量部、酸化チタン50重量部、カルボキシメチルセ  
ルロース1重量部に水を媒体として混練し、保護層スラリーを得た。該スラリー  
をプレス前の正極シート上に塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形  
して正極シートbを得た。この正極シートの端部にアルミニウム製のリード板を  
溶接した後、露点-40°C以下の乾燥空气中で230°Cで30分脱水乾燥した。

- 25 実施例-1-1と同様な方法により、負極シートaと正極シートaの組み合わ  
せで電池A（比較例）、負極シートbと正極シートbの組み合わせで電池B（実  
施例）を作成した。

作成した電池を0.2Aで開路電圧3.0Vまで定電流定電圧充電した後、5  
0°Cの恒温槽で2週間保存した。

保存終了後、4. 1 Vまで充電し、60℃にて3週間保存した。3週間後にそれぞれの開路電圧を測定し、次の値を得た。

	電池番号	電池A (比較)	電池B (本発明)
		の開路電圧	の開路電圧
5	1	0. 4 1	4. 0 8
	2	0. 3 2	4. 0 9
	3	0. 3 6	4. 0 7
	4	0. 0 3	4. 0 8
	5	0. 2 9	4. 0 8
10	6	0. 3 7	4. 0 9
	7	0. 4 0	4. 0 9
	8	0. 7 9	4. 0 7
	9	0. 3 6	4. 0 8
	10	0. 2 5	4. 0 8

- 15 以上の結果から、本発明の電池は明らかに保存中の電圧降下が少なく、性能が安定していることがわかる。

#### 実施例－5－2

- 実施例－5－1の電池A、Bをそれぞれ300個ずつ作製し、4. 1 Vまで充電した。充電不良電池の個数は電池Aでは13個、電池Bでは0個であり、明ら  
20 かに不良品発生率が改良されていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

- 本発明のように、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、  
25 負極及び／又は正極に保護層を少なくとも1層付与することによって、高い放電作動電圧、大きな放電容量で保存安定性のある非水二次電池を安定に作ることが出来る。

## 請 求 の 範 囲

1     リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム  
塩を含む非水電解質から成る非水二次電池に於いて、該負極及び／又は正極が保  
5     護層を少なくとも1層有することを特徴とする非水二次電池。

2     リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム  
塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水二次電池に於いて、該負極及び  
／又は正極が保護層を少なくとも1層有することを特徴とする非水二次電池。

3     リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極、金属や半金属酸化物  
10    物を主体とする負極、リチウム塩を含む非水電解質及びセパレーターからなる非  
水二次電池に於いて、該正極及び／又は負極が保護層を少なくとも1層有するこ  
とを特徴とする非水二次電池。

4     該保護層が正極上と負極上の両方に形成されていることを特徴とする請  
求の範囲第1から3項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

15    5     該保護層が負極上に形成されていることを特徴とする請求の範囲第1か  
ら3項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

6     該保護層が正極上に形成されていることを特徴とする請求の範囲第1か  
ら3項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

7     該保護層が水不溶性の粒子と結着剤からなることを特徴とする請求の範  
20    囲第4から6項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

8     該保護層が水不溶性もしくは水難溶性のアルカリ金属塩もしくはアルカ  
リ土類金属塩の粒子と結着剤からなることを特徴とする請求の範囲第4から6項  
のいずれか1項に記載の非水二次電池。

9     該保護層が有機微粒子を含有することを特徴とする請求の範囲第4から  
25    6項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

10    10    該保護層が有機微粒子及び無機微粒子を含有することを特徴とする請求  
の範囲第4から6項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

11    11    該保護層が実質的に導電性を持たないことを特徴とする請求の範囲第4  
から10項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

- 1 2 該保護層が導電性であることを特徴とする請求の範囲第 4 から 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。
- 1 3 該保護層が実質的に導電性を持たない粒子を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 1 項に記載の非水二次電池。
- 5 1 4 該保護層に含まれる粒子が導電性粒子であることを特徴とする請求の範囲第 1 1 又は 1 2 項に記載の非水二次電池。
- 1 5 該保護層に含まれる粒子が無機カルコゲナイド粒子であることを特徴とする請求の範囲第 7 から 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。
- 1 6 請求の範囲第 1 5 項の無機カルコゲナイド粒子がナトリウム、カリウム、  
10 、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ジルコニウム、アルミニウム、珪素の酸化物を少なくとも 1 種含有していることを特徴とする非水二次電池。
- 1 7 請求の範囲第 1 6 項の無機酸化物がアルミナ、二酸化珪素、ジルコニアであることを特徴とする非水二次電池。
- 1 8 該導電性粒子が、金属粉末、炭素粒子から選ばれる少なくとも 1 種である  
15 ことを特徴とする請求の範囲第 7 から 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。
- 1 9 該導電性粒子が炭素粒子であることを特徴とする請求の範囲第 1 8 項に記載の非水二次電池。
- 2 0 該保護層に含まれる水不溶性もしくは水難溶性の粒子がアルカリ金属塩  
20 であることを特徴とする請求の範囲第 7 から 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。
- 2 1 該保護層に含まれる水不溶性もしくは水難溶性の粒子がアルカリ土類金属塩であることを特徴とする請求の範囲第 7 から 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水二次電池。
- 2 2 該粒子がリチウム塩であることを特徴する請求の範囲第 2 0 項に記載の非水二次電池。
- 2 3 請求の範囲第 9 または 1 0 項記載の有機微粒子が最低製膜温度 (M F T ) が 8 0 ~ 2 0 0 °C であることを特徴とする非水二次電池。
- 2 4 請求の範囲第 9 または 1 0 項記載の保護層に含まれる有機粒子がポリエ

チレン微粒子であることを特徴とする非水二次電池。

25 請求の範囲第9または10項に記載される保護層に含まれる無機微粒子がフッ化リチウム、炭化珪素、窒化硼素から選ばれた無機微粒子であることを特徴とする非水二次電池。

5 26 該保護層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1から25項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

27 該保護層に含まれる導電性粒子の割合が2.5重量%以上96重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の非水二次電池。

10 28 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料が、周期律表13から15の金属、半金属元素の酸化物を少なくとも1種含むことを特徴とする請求の範囲第1から27項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

29 該負極が錫を含む複合酸化物であることを特徴とする請求の範囲第28項に記載の非水二次電池。

15 30 該錫を含む複合酸化物が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする請求の範囲第29項に記載の非水二次電池。



式中、 $\text{M}^1$  はAl、B、P、Si、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、 $a$ は0.2以上2以下の数を、 $t$ は1以上6以下の数を表す。

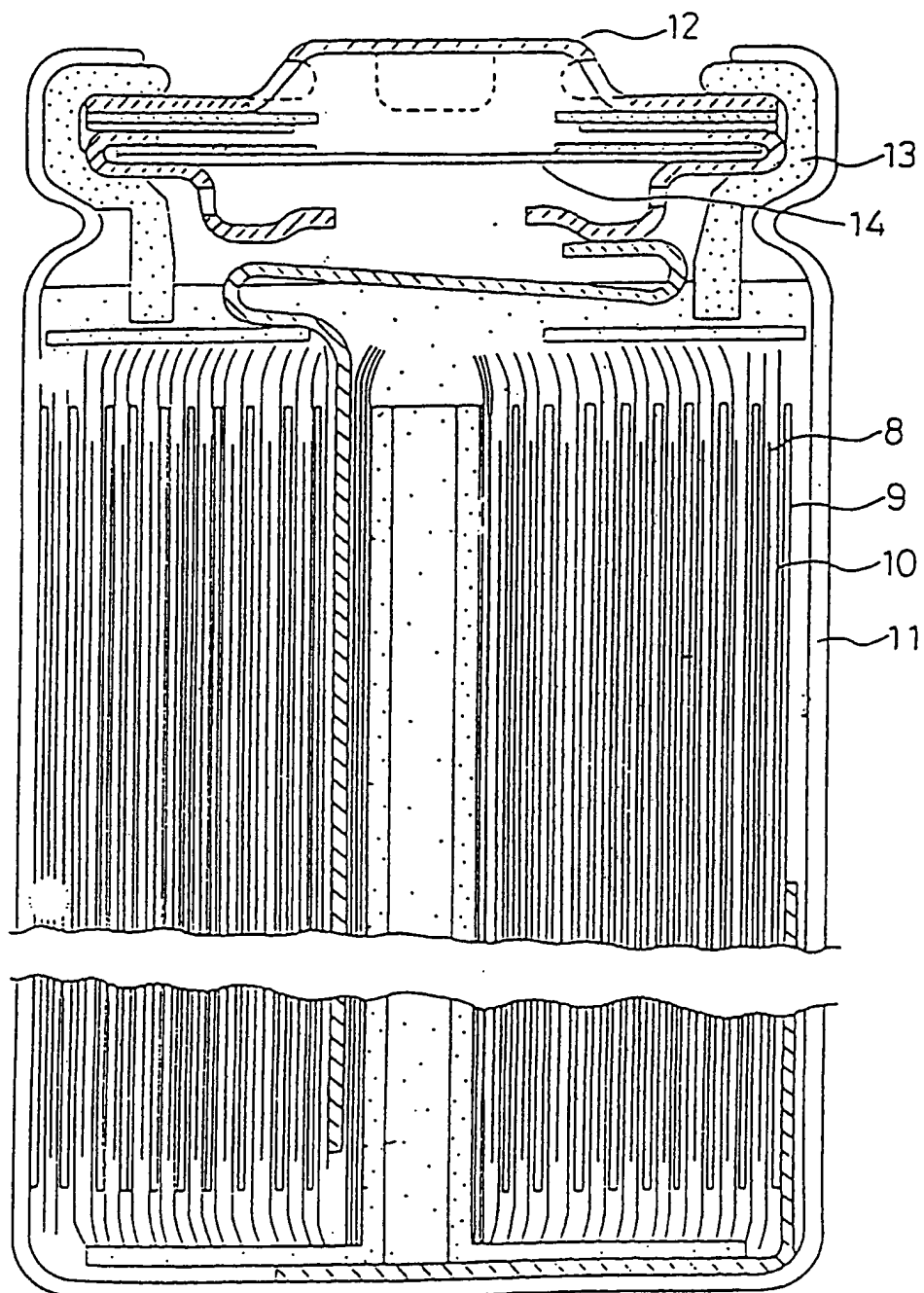
20 31 該錫を含む複合酸化物が次の一般式(3)の複合酸化物であることを特徴とする請求の範囲第30項に記載の非水二次電池。



25 式中、 $\text{M}^3$  はAl、B、P、Siの少なくとも2種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、 $c$ は0.2以上2以下の数、 $d$ は0.01以上1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 $t$ は1以上6以下の数を表す。

32 該非水電解質が、少なくとも1種の炭酸エステルを含有すること特徴とする請求の範囲第1から31項のいずれか1項に記載の非水二次電池。

第 1 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01788

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**Int. Cl<sup>6</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-237948, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), August 26, 1992 (26. 08. 92), Page 2, column 1, lines 2 to 18; page 3, column 4, line 41 to page 4, column 5, line 20; Fig. 1 (Family: none)	2-6, 12
Y		1, 28
A		9, 10, 23-25
Y	JP, 6-188030, A (Yuasa Corp.), July 8, 1994 (08. 07. 94), Page 2, column 2, lines 24 to 45 (Family: none)	1
X	JP, 4-28172, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), January 30, 1992 (30. 01. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 15; page 2, lower right column, line 1 to page 3, lower left column, line 7; page 4, upper right column, lines 3 to 8 (Family: none)	3, 5, 7, 8, 11-13, 15, 16, 20-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 11, 1996 (11. 09. 96)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1996 (24. 09. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01788

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-36759, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), February 10, 1994 (10. 02. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 16; page 3, column 3, lines 5 to 39, column 4, lines 12 to 33, 39 to 50; page 6, column 9, lines 16 to 22 (Family: none)	3, 5, 7, 12, 14, 18, 19, 26, 27, 32
X	JP, 59-173977, A (Hitachi Maxell, Ltd.), October 2, 1984 (02. 10. 84), Page 1, lower left column, lines 5 to 8	3, 5
X	JP, 6-36800, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), February 10, 1994 (10. 02. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 5; page 3, column 3, line 48 to column 4, line 37; page 4, column 5, line 44 to column 6, line 43 (Family: none)	3, 5, 11
Y	JP, 4-206168, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), July 28, 1992 (28. 07. 92), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 5; page 5, upper right column, lines 2 to 20; page 9, lower left column, lines 1 to 19 (Family: none)	28
A	JP, 6-168739, A (Canon Inc.), June 14, 1994 (14. 06. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 8, 43 to column 2, line 3 & EP, 600718, A2	17
A	JP, 6-275268, A (Seiko Instruments Inc., Seiko Denshi Buhin K.K.), September 30, 1994 (30. 09. 94), Page 2, column 2, lines 2 to 6 (Family: none)	29 - 31
A	JP, 6-338325, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), December 6, 1994 (06. 12. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 10; page 3, column 4, lines 16 to 21 (Family: none)	29 - 31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> H01M4/02 H01M10/40 H01M4/62		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> H01M4/02 H01M10/40 H01M4/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1996 日本国登録実用新案公報 1994-1996		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-237948, A (住友電気工業株式会社), 26. 8月. 1992 (26. 08. 92), 第2頁, 第1欄, 第2-18行, 及び, 第3頁, 第4欄, 第41行-第4頁, 第5欄, 第20行, 及び, 図1 (ファミリーなし)	2-6, 12
Y		1, 28
A		9, 10, 23-25
Y	J P, 6-188030, A (株式会社ユアサコーポレーション), 8. 7月. 1994 (08. 07. 94), 第2頁, 第2欄, 第24-45行 (ファミリーなし)	1
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 09. 96	国際調査報告の発送日 24.09.96	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 酒井 美知子 印	4 K 9351
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-28172, A (三洋電機株式会社), 30. 1月. 1992 (30. 01. 92), 第1頁, 左下欄, 第5-15行, 及び, 第2頁, 右下欄, 第1行-第3頁, 左下欄, 第7行, 及び, 第4頁, 右上欄, 第3-8行 (ファミリーなし)	3, 5, 7, 8, 11-13, 15, 16, 20-22
X	J P, 6-36759, A (三菱電線工業株式会社), 10. 2月. 1994 (10. 02. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-16行, 及び, 第3頁, 第3欄, 第5-39行, 及び, 第4欄, 第12-33行, 及び, 第39-50行, 及び, 第6頁, 第9欄, 第16-22行 (ファミリーなし)	3, 5, 7, 12 14, 18, 19 26, 27, 32
X	J P, 59-173977, A (日立マクセル株式会社), 2. 10月. 1984 (02. 10. 84), 第1頁, 左下欄, 第5-8行	3, 5
X	J P, 6-36800, A (三菱電線工業株式会社), 10. 2月. 1994 (10. 02. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-5行, 及び, 第3頁, 第3欄, 第48行-第4欄, 第37行, 及び, 第4頁, 第5欄, 第44行-第6欄, 第43行 (ファミリーなし)	3, 5, 11
Y	J P, 4-206168, A (東芝電池株式会社), 28. 7月. 1992 (28. 07. 92), 第1頁, 左下欄, 第5行-右下欄, 第5行, 及び, 第5頁, 右上欄, 第2-20行, 及び, 第9頁, 左下欄, 第1-19行 (ファミリーなし)	28
A	J P, 6-168739, A (キャノン株式会社), 14. 6月. 1994 (14. 06. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-8行, 及び, 第43行-第2欄, 第3行&E P, 600718, A2	17
A	J P, 6-275268, A (セイコー電子工業株式会社, セイコー電子部品株式会社), 30. 9月. 1994 (30. 09. 94), 第2頁, 第2欄, 第2-6行 (ファミリーなし)	29-31
A	J P, 6-338325, A (三洋電機株式会社), 6. 12月. 1994 (06. 12. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-10行, 及び, 第3頁, 第4欄, 第16-21行 (ファミリーなし)	29-31